

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075347

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/24

// C22C 19/00

(21)Application number : 2000-254839

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 25.08.2000

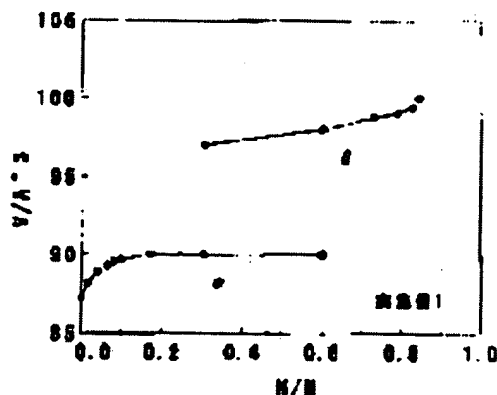
(72)Inventor : YASUDA KIYOTAKA
WADA MITSUHIRO
KUJI TOSHIRO
NAKAYAMA SHIGEKI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy equipped with excellent characteristics to be turned into particulates and occluding hydrogen by specifying the physical properties and also having good output characteristics and conservative characteristics.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy is structured so that the rate of volume expansion ($\Delta V_H = V/H/M$) per unit occlusion amount in β -phase is below four in the co-existence region of the hydrogen solid solution phase (α -phase) and hydrogenated phase (β -phase) and that the rates of volume expansion in β -phase at $H/M=0.5$ and 0.8 relative to $H/M=0$ (the condition not occluding hydrogen) are below 11% and 15%, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75347

(P2002-75347A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*}(参考)

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A 5 H 0 5 0

4/24

4/24

J

// C 2 2 C 19/00

C 2 2 C 19/00

F

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-254839(P2000-254839)

(22) 出願日 平成12年8月25日 (2000.8.25)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 安田 清隆

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料研究所内

(72) 発明者 和田 充弘

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽島 修

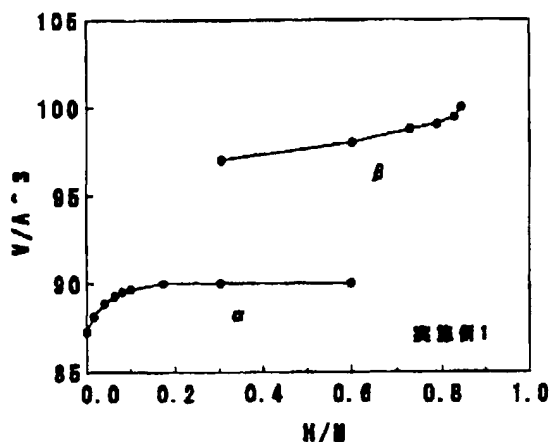
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 物性を特定することによって、微粉化特性及び水素吸蔵特性に優れると共に、良好な出力特性及び保存特性を有する水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 水素固溶体相 (α 相) と水素化相 (β 相) の共存領域において、 β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率 ($\Delta V_{\beta} = V/H/M$) が4以下であり、かつ $H/M = 0$ (水素を吸蔵しない状態) に対する $H/M = 0.5, 0.8$ での β 相の体積膨張率が、それぞれ11%未満、15%未満であることを特徴とする水素吸蔵合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素固溶体相（ α 相）と水素化相（ β 相）の共存領域において、 β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率（ $\Delta V_{\beta} = V/H/M$ ）が4以下であり、かつ $H/M=0$ （水素を吸蔵しない状態）に対する $H/M=0.5$ 、 0.8 での β 相の体積膨張率が、それぞれ11%未満、15%未満であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 上記固溶体相（ α 相）の領域において、 a 軸及び c 軸の長さの変化が等方性を有する請求項1記載の AB_5 型水素吸蔵合金。

【請求項3】 希土類系合金である請求項1又は2記載の AB_5 型水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金に関し、詳しくは微粉化特性及び水素吸蔵特性（PCT特性）に優れ、しかも電池特性として重要な、初期活性に優れるばかりか、電動工具等の高出力特性やハイブリッド電気自動車用途の低温特性が良好な水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、ニッケル-カドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池（二次電池）が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系の混合物である Mm （ミッシュメタル）と Ni 、 Al 、 Mn 、 Co との5元素の水素吸蔵合金が汎用されている。

【0003】この $Mm-Ni-Mn-Al-Co$ 合金は、 La 系のそれに比べて比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができることから、電極材料として広く用いられている。

【0004】また、ミッシュメタル、ニッケル以外の合金組成及びその含有割合について多数提案がなされている。しかし、いずれも合金組成及びその含有割合から水素吸蔵合金の特性を改善しようとするものであり、水素吸蔵合金の有する物性に着目して、その特性を改善するものではなかった。

【0005】従って、本発明の目的は、物性を特定することによって、微粉化特性及び水素吸蔵特性に優れると共に、良好な出力特性及び保存特性を有する水素吸蔵合金を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の研究を重ねた結果、水素固溶体相（ α 相）と水素化物相（ β 相）の2相混合領域において、体積膨張の小さい水素吸蔵合金が上記目的を達成し得ることを知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、水素固溶体相（ α 相）と水素化相（ β 相）の共存領域において、 β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率（ $\Delta V_{\beta} = V/H/M$ ）が4以下であり、かつ $H/M=0$ （水素を吸蔵しない状態）に対する $H/M=0.5$ 、 0.8 での β 相の体積膨張率が、それぞれ11%未満、15%未満であることを特徴とする水素吸蔵合金を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0009】図1は、水素吸蔵合金の典型的な組成等温線図である。図1において、縦軸は一定温度（ T ）における気体水素の平衡圧（ P ）を示し、横軸は金属中の水素濃度で、金属原子 M 一個当たりの水素原子 H の量（ H/M ）を示している。

【0010】一定温度（ T ）に保ったまま水素圧を上げていくと、金属中に水素が溶解し、 H/M は曲線 AB にそって増大する。 AB 間では金属内に水素原子が溶解し固溶体を生成する。水素の固溶した金属相を α 相と呼び、 α 相ではジューベルトの法則に従って固溶した水素量は圧力の平方根に比例する。水素組成が B 点に達すると、 α 相が水素ガスと反応して水素化物相、 β 相が生成され始め、金属は水素を吸蔵し、水素吸蔵量が増大する。 C 点に達すると α 相は全て β 相に変わる。 C 点を過ぎると β 相に水素が固溶する γ 相の単相領域となる。このように α 相と β 相の二つが共存する組成範囲があり、その範囲内では定温条件で平衡水素圧が一定となる。このような等温線の水平な部分（ BC 間）をプラトーと呼ぶ。

【0011】本発明の水素吸蔵合金は、この α 相領域において、 a 軸と c 軸の長さの変化が等方性であることが望ましい。このように、 a 軸と c 軸の長さの変化が等方性であることによって、出力あるいは吸蔵速度が速く、充電受け入れ性が高いばかりか、合金の微粉化特性に優れる。ここでいう等方性とは、水素吸蔵あるいは脱蔵時の a 軸及び c 軸の変化が一様であることをいう。

【0012】また、本発明の水素吸蔵合金は、 α 相と β 相の2相共存領域において、 β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率（ $\Delta V_{\beta} = V/H/M$ ）が4以下である。この体積膨張率が4を超えると、特にハイブリッド電気自動車（ HEV ）や電動工具等の用途のように、良好な急速充放電特性が要求される使用の場合、水素の吸蔵あるいは貯蔵時に、格子体積の膨張収縮により、合金が微粉化する度合いが大きくなる。さらには、水素吸蔵時には、体積膨張のための必要なエネルギーが余分に必要であり、速度論的にも不利である。

【0013】また、本発明の水素吸蔵合金は、 $H/M=0$ （水素を吸蔵しない状態）に対する $H/M=0.5$ 、 0.8 での β 相の体積膨張率が、それぞれ11%未満、

15%未満であることが必要である。体積膨張率が、これらの値を超えると、水素吸蔵及び脱蔵時の微粉化が顕著になり、電池特性の著しい劣化が起こる。

【0014】このような α 相領域における a 軸と c 軸の長さの変化や α 相と β 相の混相領域における体積膨張率及び a 軸及び c 軸の長さの変化は、In-situ X線回折によって測定される。

【0015】本発明の水素吸蔵合金の組成は、特に制限されないが、 AB_x で表された時に、 A は希土類元素、特にミッシュメタル(Mm)が好ましく、 B はニッケル、マンガン、アルミニウム、コバルト、もしくはこれに加えて鉄、銅等の他の元素を含有するものが好ましい。また、 x は、 $4.90 < x < 5.45$ の範囲、さらに好ましくは $5.00 < x < 5.45$ の B サイトリッチである非化学量論組成にあるものが望ましい。

【0016】次に、本発明の水素吸蔵合金の製造方法について説明する。まず、特定の合金組成となるように、水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、例えば誘導加熱による高周波加熱溶解炉を用いて、上記水素吸蔵合金原料を溶解して溶湯となす、これを鋳型、例えば水冷型の鋳型に流し込んで水素吸蔵合金を鋳造する。

【0017】次に、得られた水素吸蔵合金を不活性ガス雰囲気中、例えばアルゴンガス中で熱処理する。このような熱処理を行うのは、鋳造された合金の組織には通常Mn主体の微細な粒界偏析が認められるが、これを加熱することによって均質化するためである。

【0018】このようにして得られた水素吸蔵合金は、粗粉碎、微粉碎後、酸又はアルカリ、あるいはその他の方法によって表面処理が施され、高出力用アルカリ蓄電池の負極として好適に用いられる。かかるアルカリ蓄電池は、初期特性や低温高出力特性が良好で、合金の微粉化による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命の長いものとなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

【0020】【実施例1及び比較例1〜3】上記のような製造方法によって、水素吸蔵合金A（実施例1）、水素吸蔵合金B（比較例1）、水素吸蔵合金C（比較例2）及び水素吸蔵合金D（比較例3）を調製した。

【0021】水素吸蔵合金A； $MmNi_{4.07}Mn_{0.36}Al_{0.32}Co_{0.40}$

水素吸蔵合金B； $MmNi_{3.55}Mn_{0.40}Al_{0.30}Co_{0.75}$

水素吸蔵合金C； $MmNi_{3.95}Mn_{0.45}Al_{0.30}Co_{0.40}$

水素吸蔵合金D； $LaNi_5$

【0022】（物性及び特性評価）上記水素吸蔵合金A〜Dについて、下記条件によりIn-situ X線回折を行い、体積膨張変化、軸長変化及びPCT特性を評価

した。

（1）初期活性化：試料を粉碎後、水素吸放出反応を3回繰り返す（最後は0.3MPa）。

（2）In-situ X線回折装置に搭載後、再び活性化：水素吸放出反応を2回繰り返す。

（3）脱水素化（熱処理）：200℃、2時間、1Pa以下の条件で行う。その後、室温において 5×10^{-4} Pa以下になるまで行う。

（4）In-situ X線回折測定条件： $32 \pm 2^\circ$ 。

【0023】実施例1及び比較例1〜2の水素吸蔵合金の水素組成に対する体積変化を図2〜4にそれぞれ示す。また、実施例1及び比較例1〜2の水素吸蔵合金の水素組成に対する軸長（ a 軸及び c 軸）変化を図5〜7にそれぞれ示す。さらに、実施例1及び比較例1〜2の水素吸蔵合金のPCT特性を図8〜10をそれぞれ示す。

【0024】（特性評価）図2〜4に示したそれぞれの図で、2相共存領域における β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率（ ΔV_H ）、及び $H/M=0.5$ 、 0.8 での β 相の体積膨張率（ $V_H(0.5)$ 、 $V_H(0.8)$ ）、出力特性、電極寿命、微粉化残存率をそれぞれ下記に基づいて測定した。結果を表1に示す。

【0025】 $<\Delta V_H$ 、 $V_H(0.5)$ 、 $V_H(0.8)>$

（1） ΔV_H

In-situ XRDで得られた格子体積で、 α と β の2相混合領域において、 $H/M=0.5$ 近傍の β 相の単位吸蔵量当たりの体積膨張率として計算した。

（2） $V_H(0.5)$ 、 $V_H(0.8)$

In-situ XRDで得られた格子体積で、水素を吸蔵しない状態に対する β 相のそれぞれ $H/M=0.5$ 、 0.8 での体積膨張率として計算した。

【0026】（電極セルの作製）粒度22〜53ミクロンに調整した水素吸蔵合金粉末を、導電材及び結合材と共に所定量混合し、得られた混合粉をプレスしてペレット電極を作製し、負極とした。このペレット負極を、十分な容量の正極（焼結式酸化ニッケル）でセパレータを間に挟み込み、比重1.30のKOH水溶液中に浸漬させモデルセルを作製した。

（充放電条件の設定）

1）出力特性

・充電0.2C〜1.30%；放電1C〜0.7Vカット
・温度：0℃

2）寿命試験

・充電2C/3〜1h；放電2C/3〜1h
・サイクル：100サイクル

【0027】＜出力特性＞初期活性化後、上記条件により0℃、1Cでの低温ハイレートでの放電容量を測定した。

【0028】＜電極寿命＞上記寿命試験後、充電0.2C〜1.30%、放電0.2C〜0.7Vカット時の放電

容量を測定し、活性化後の初期放電容量に対する比を残存容量として評価した。

【0029】＜微粉化残存率＞PCT装置で、粒度22～53ミクロンに調整した水素吸蔵合金に、30barの水素ガスを導入して水素を吸蔵させ、その後脱蔵排気

する処理を500回繰り返した後、サイクル試験前の平均粒度に対するサイクル試験後の平均粒度の比で計算した。

【0030】

【表1】

		$\Delta V_H / \Delta'$ (H/M)	$V_{H(0.4)}$ (%)	$V_{H(0.1)}$ (%)	出力 (V)	寿命 (%)	D_{100} (%)
実施例1		2.0	10.7	14.4	220	97.5	75
比較例	1	4.5	11.9	16.8	205	96.5	58
	2	8.6	13.0	19.7	170	95	47
	3	0	19.5	19.5	230	70	5

【0031】図2～4及び表1の結果から明らかなように、実施例1は、 α 相と β 相の共存領域において体積変化 ΔV_H が小さく、それに伴って出力特性も良好である。加えて、 V_H が比較例に対して小さく、寿命特性が良好であり、微粉化残存率も高い。これに対して、比較例1～2は、 ΔV_H 、 V_H が大きく、その結果、出力特性が良好でなく、微粉化特性が損なわれる。比較例3は、 ΔV_H が小さく出力特性に優れているものの、 V_H が大きく寿命、微粉化特性が損なわれる。

【0032】また、図5～7の結果から明かなように、実施例1は、 α 相の領域においてa軸とc軸の変化が等方性であり、 α 相と β 相の共存領域においてa軸とc軸の変化が殆どない。これに対して、比較例1～2は、 α 相の領域においてa軸とc軸の変化が異方性であり、 α 相と β 相の共存領域においてa軸とc軸の変化が大きく、増加している（図6及び7参照）。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金は、特定の物性を有することによって、微粉化特性及び水素吸蔵特性に優れると共に、良好な出力特性及び保存特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、水素吸蔵合金の典型的な組成等温線図である。

【図2】図2は、実施例1の水素組成に対する体積変化を示すグラフである。

【図3】図3は、比較例1の水素組成に対する体積変化を示すグラフである。

【図4】図4は、比較例2の水素組成に対する体積変化を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例1の水素組成に対する軸長（a軸及びc軸）変化を示すグラフである。

【図6】図6は、比較例1の水素組成に対する軸長（a軸及びc軸）変化を示すグラフである。

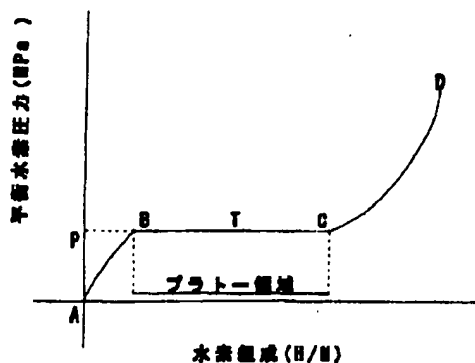
【図7】図7は、比較例2の水素組成に対する軸長（a軸及びc軸）変化を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例1のPCT特性を示すグラフである。

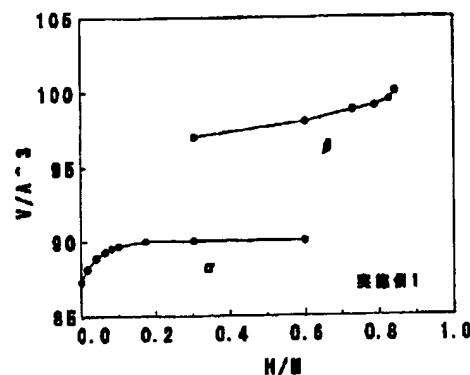
【図9】図9は、比較例1のPCT特性を示すグラフである。

【図10】図10は、比較例2のPCT特性を示すグラフである。

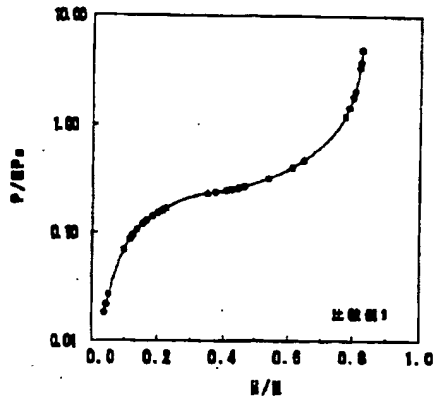
【図1】



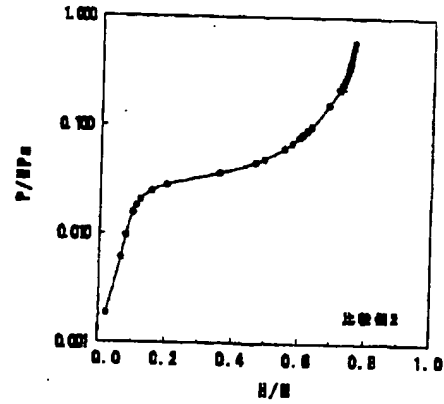
【図2】



【図9】



【図10】

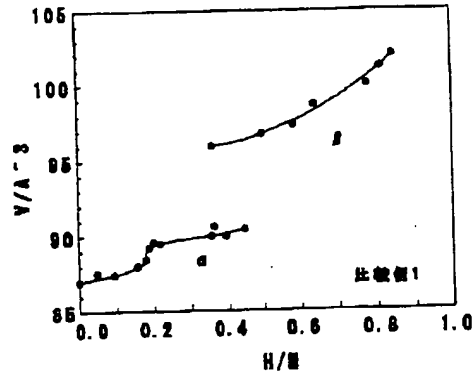


フロントページの続き

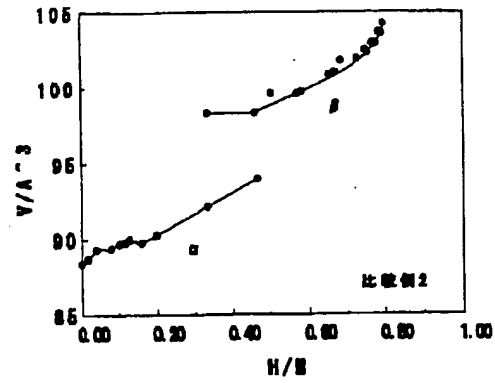
(72)発明者 久慈 俊郎
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 中山 茂樹
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内
Fターム(参考) 5H050 AA08 BA14 CB16

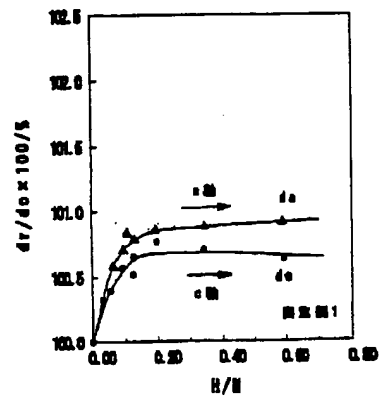
【図3】



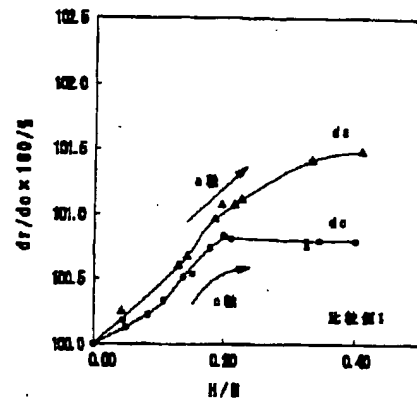
【図4】



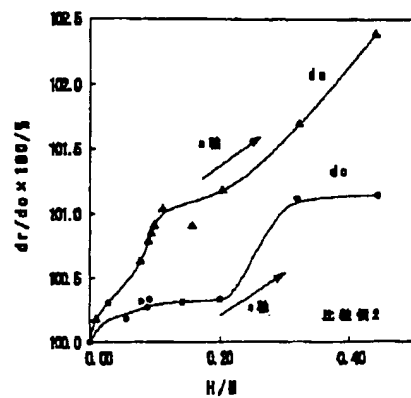
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

